

PTO

CO2/O11 US
Abs**Rhodium and iridium complexes**

Patent number: DE10109027
Publication date: 2002-09-05
Inventor: BECKER HEINRICH (DE); STOESEL PHILIPP (DE);
SPREITZER HUBERT (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE)
Classification:
- **international:** C07F15/00; C08G61/00; H01B1/12
- **european:** C07F15/00N3, C07F15/00N3B, C07F15/00N6,
C07F15/00N6B, H01L51/30M6, H01L51/30M6B
Application number: DE20011009027 20010224
Priority number(s): DE20011009027 20010224

Also published as:

WO02068435 (A1)
EP1363923 (A1)
US2004138455 (A1)

Abstract of DE10109027

The invention relates to novel organometallic compounds that are phosphorescence emitters. Compounds of this type can be used as active constituents (= functional materials) in a series of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

● **Offenlegungsschrift** ●
⑩ **DE 101 09 027 A 1**

CO2/O11 US
⑤① Int. Cl. 7: w/ Abs
C 07 F 15/00
C 08 G 61/00
H 01 B 1/12

②① Aktenzeichen: 101 09 027.7
②② Anmeldetag: 24. 2. 2001
④③ Offenlegungstag: 5. 9. 2002

DE 101 09 027 A 1

⑦① Anmelder:
Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Stößel, Philipp, 65929 Frankfurt, DE; Spreitzer,
Hubert, 68519 Viernheim, DE; Becker, Heinrich,
61479 Glashütten, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Rhodium- und Iridium-Komplexe
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen, die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Formeln (I), (Ia), (II) und (IIa) beschrieben.

DE 101 09 027 A 1

- [0001] Metallorganische Verbindungen – speziell Verbindungen der d⁸-Metalle – werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.
- [0002] Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.
- [0003] Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4–6].
- [0004] Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.
- [0005] Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, daß hier ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.
- [0006] 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5",5'''-Tri-Halogen-funktionalisierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindungen (I) oder (II)), die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, werden zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplet-Emitter sein, da die Halogenfunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von Funktionen umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur der kovalente Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren möglich, sondern auch das Maßschneiden der optoelektronischen Eigenschaften dieser Bausteine. So sind hier – ausgehend von den genannten Strukturen – typische C-C-Verknüpfungsreaktionen (z. B. Stille- oder Suzukikopplung), oder auch C-Heteroatom-Verknüpfungsreaktionen (z. B. für C-N: Hartwig-Buchwald-Kopplung, ähnliches auch für C-O und C-P) möglich, um damit die halogenfunktionalisierten Verbindungen entweder weiter zu funktionalisieren, oder als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren zu verwenden.
- [0007] 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5",5'''-Tri-Halogen-funktionalisierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.
- [0008] Als nächstliegender Stand der Technik kann die Mono-Bromierung und Mono-Iodierung eines kationischen Ruthenium(II)komplexes, der neben dem orthometallierten 2-Phenylpyridin-Liganden auch noch 2,2'-Bipyridinliganden trägt, gesehen werden [C. Coudret, S. Frayssé, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663–664]. Als Bromierungsagens wird N-Brom-succinimid, als Iodierungsagens ein Gemisch aus Iodbenzol-diacetat und elementarem Iod im molaren Verhältnis von eins zu eins verwendet. Die isolierte Ausbeute nach chromatographischer Reinigung wird im Fall der Bromierung mit 95%, im Fall der Iodierung mit 50% angegeben.
- [0009] Analog ist auch die von Clark et al. beschriebene Bromierung orthometallierter 2-Phenylchinolin- und 2,3-Diphenylchinoxalin-Liganden von Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Carbonyl-Chloro-Komplexen mit Pyridiniumperbromid zu sehen. Nach chromatographischer Reinigung wurden Ausbeuten von 27% bis 92% erhalten [A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, J. Organomet. Chem., 2000, 598, 262–275].
- [0010] Diese beide Stellen weisen folgende Nachteile auf:
- (1) Es wird nur die Derivatisierung von Ru- oder Os-Komplexen, nicht aber diejenige von Rh- oder Ir-Verbindungen beschrieben.
 - (2) Es wird keine sinnvolle Lehre erteilt, wie man – beim Vorliegen von mehreren substituierbaren Stellen – gezielt zu den gewünschten Mono- oder Di- oder Trifunktionalisierten Verbindungen gelangt, da in beiden Fällen jeweils nur eine Halogenierung pro Komplex-Molekül möglich ist.
- [0011] Dagegen ist die selektive 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5",5'''-Tri-Halogenierung von tris-orthometallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.
- [0012] Es wurde nun überraschend gefunden, daß die neuen Verbindungen (I) oder (II) – gemäß Schema 1 – ausgehend von den tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen (III) bzw. (IV) mit einem Halogen bzw. Interhalogen, in Anwesenheit einer Base und gegebenenfalls einer Lewisäure, bzw. einer organischen N-Halogen-Verbindung bzw. einem Halogenierungsagens bestehend aus einer organischen O-Halogen-Verbindung und einem Halogen X₂, unter geeigneter Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses des entsprechenden Halogenierungsagens zu den Verbindungen (III) bzw. (IV), sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in etwa 90–98%iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, in Reinheiten von > 99% nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1–7).
- [0013] Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus, die in dieser Form bis-

her nicht in der Literatur beschrieben wurden:

Erstens ist die selektive 5'-Halogenierung, 5',5"-Di- und 5',5",5"-Tri-Halogenierung unerwartet in dieser Form nicht bekannt. Vermutlich resultiert sie aus der Aktivierung, die die zum Rhodium- bzw. Iridium-Atom para-ständige Position durch dieses erfährt. Die unerwartet hohe Aktivität dieser Position gegenüber einer elektrophilen Substitution, hier der Halogenierung, wird durch den Einsatz milder Halogenierungsagentien gezielt ausgenutzt.

[0014] Entscheidend zur Erzielung von hohen Selektivitäten und hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist das Arbeiten in Gegenwart eines säurebindenden Agens, welches die im Verlauf der Substitution gebildete Halogenwasserstoffsäure bindet. Dies ist ein überraschender Befund, durch den Nebenreaktionen offenbar wirksam unterdrückt werden.

[0015] Die erfindungsgemäßen Halogenierungsagentien enthalten dementsprechend ein säurebindendes Agens, wie eine Base, welche entweder intrinsischer Bestandteil des Halogenierungsagens ist oder zusätzlich zum Halogenierungsagens zugesetzt wird.

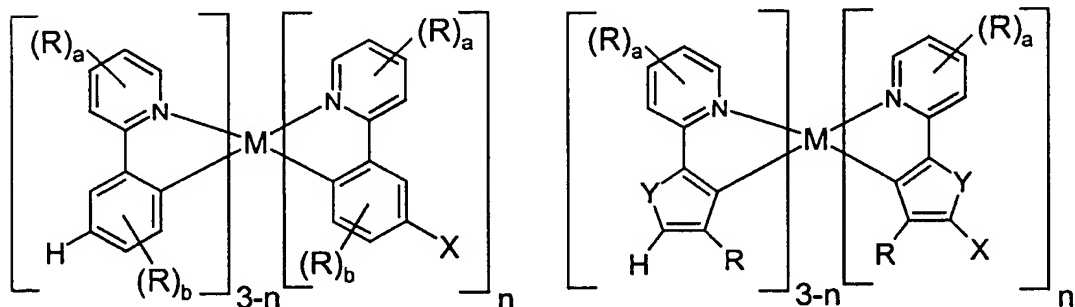
[0016] Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die Halogenierung von orthometallierten Liganden, gebunden an Metalle der Eisentriade.

[0017] Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen, ohne aufwendige chromatographische Reinigung, in sehr guten Reinheiten von > 99% nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

[0018] Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

[0019] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (I) und (II) gemäß Schema 1:

Schema 1



Verbindungen (I)

Verbindungen (II)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir

X F, Cl, Br, I

Y O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

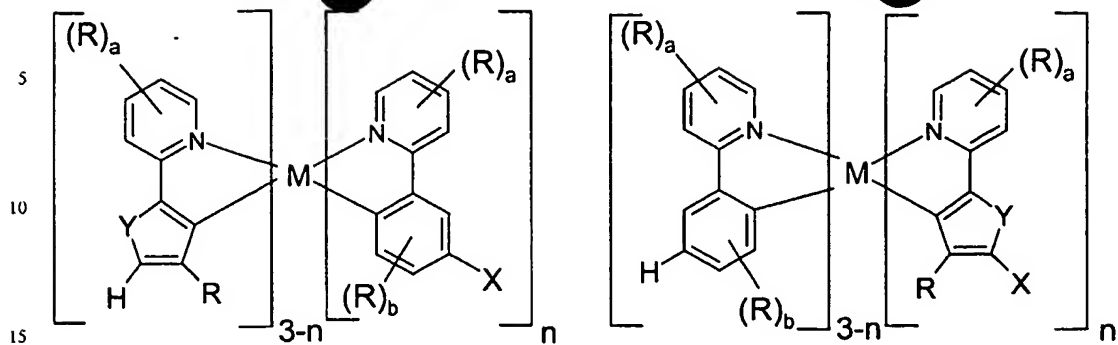
R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,

b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.

n ist 1, 2 oder 3.

[0020] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-Komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (I) und solche von Verbindungen (II) aufweisen, d. h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (Ia) und (IIa) beschrieben:

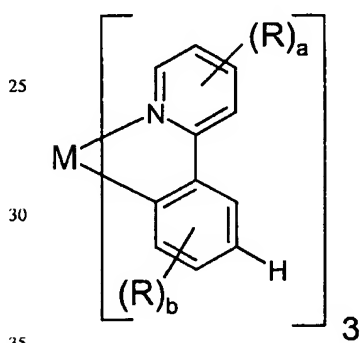


Verbindungen (Ia)

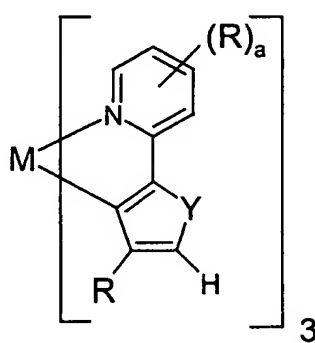
Verbindungen (IIa)

wobei die Symbole und Indizes die unter den Formel (I) und (II) genannten Bedeutungen haben.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) bzw. (II), durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),



Verbindungen (III)

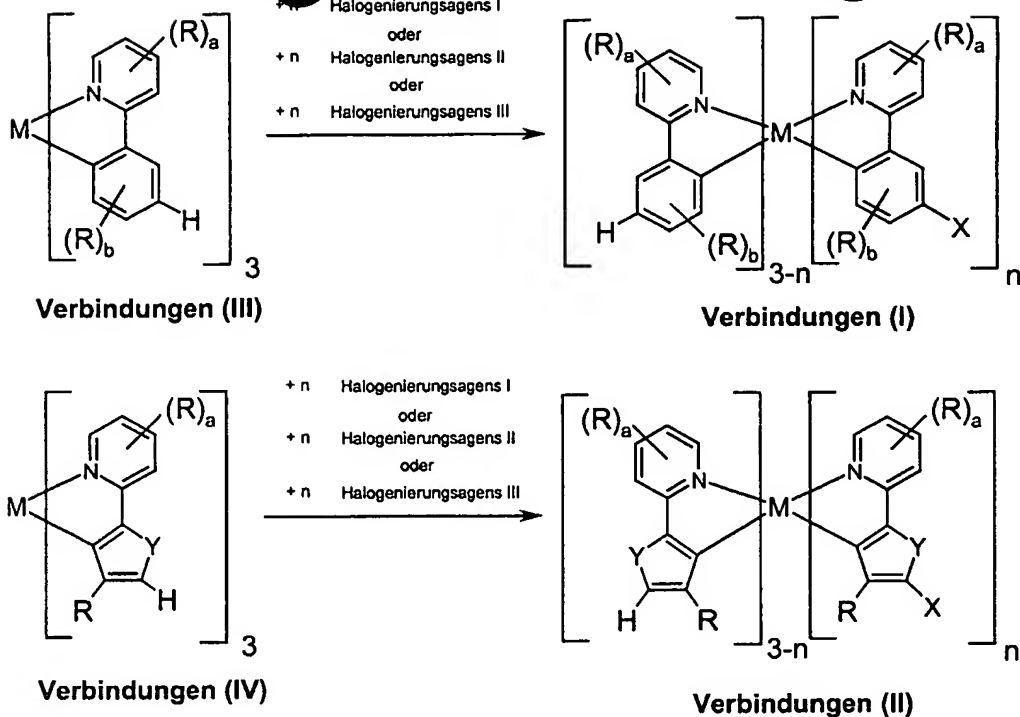


Verbindungen (IV)

worin M und die Reste und Indizes Y, R, a, und b die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 2 erläutert:

Schema 2



[0023] Erfindungsgemäße Halogenierungsagentien sind die Halogene X_2 bzw. die Interhalogene $X-X$ und eine Base im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 und gegebenenfalls eine Lewis-Säure im Verhältnis (Halogen zu Lewisäure) von 1 : 0.1 bis 1 : 0.0001, so z. B. Chlor, Brom oder Iod bzw. Chlorfluorid, Bromfluorid, Iodfluorid, Bromchlorid, Iodchlorid oder Iodbromid in Kombination mit organischen Basen wie Aminen, so z. B. Triethylamin, Tri-n-butylamin, Diisopropyl-ethylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin und Pyridin, oder Salzen von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbenzoat, oder anorganische Basen wie Natrium- oder Kalium-phosphat oder -hydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat, aber auch organische Bromkomplexe, wie Pyridiniumperbromid, jeweils gegebenenfalls in Kombination mit einer Lewis-Säure wie z. B. Bortrifluorid, Bortrifluoridetherat, Bortrichlorid, Bortribromid, Bortrijodid, Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid, Aluminiumtriiodid, Eisen(III)chlorid, Eisen(III)bromid, Zink(II)chlorid, Zink(II)bromid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(IV)bromid, Phosphorpentachlorid, Arsenpentachlorid und Antimonpentachlorid. Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (I) genannt.

[0024] Weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagentien sind organische N-X-Verbindungen, wie 1'-(Chlormethyl)-4-fluor-1,4-diazonia-bicyclo-[2.2]-octan-bis-(tetra-fluoroborat), N-Halogen-carbonsäureamide so z. B. N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-acetamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-propionamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-benzoesäureamid, oder N-Halogen-carbonsäureimide wie z. B. N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-succinimid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-phthalimid, oder N-Dihalogen-sulfonsäureamide, wie Benzolsulfo-N-dibromamid, oder N-Halogen-sulfonsäureamid-salze, wie Chloramin B oder T.

[0025] Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (II) genannt.

[0026] Bei den Halogenierungsagentien (II) kann der additive Einsatz von Lewisäuren, wie sie beispielsweise oben aufgeführt wurden, ebenfalls vorteilhaft sein.

[0027] Nochmals weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagentien sind organische O-X-Verbindungen und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1, wie Iod-aryl-dicarboxylate im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 mit einem Halogen X_2 , so z. B. Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Brom im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 oder Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Iod im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1.

[0028] Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (III) genannt.

[0029] Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) – bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen – zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I) oder (II) mit $n = 1$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

[0030] Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) – bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen – zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I) oder (II) mit $n = 2$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

[0031] Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) – bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen – zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 3 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I) oder (II) mit $n = 3$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

[0032] Die hier beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden

Erfindung, da sie zu einheitlich substituierten Produkten führen. Es ist selbstverständlich, dass leichte Abweichungen von den o. g. Verhältnissen immer noch zu guten bis akzeptablen Ergebnissen führen.

[0033] Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel so z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzonitril, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, bevorzugt sind aromatische oder chlorierte Lösemittel.

10 [0034] Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von -78°C bis 150°C , bevorzugt bei 0°C bis 100°C , ganz bevorzugt bei 10°C bis 60°C durchgeführt.

[0035] Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte – Verbindungen (III) bzw. Verbindungen (IV) – im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l , besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.1 mol/l .

15 [0036] Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

[0037] Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 10 Minuten bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 40 h.

20 [0038] Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (I) bzw. (II) herstellen.

25

30

35

40

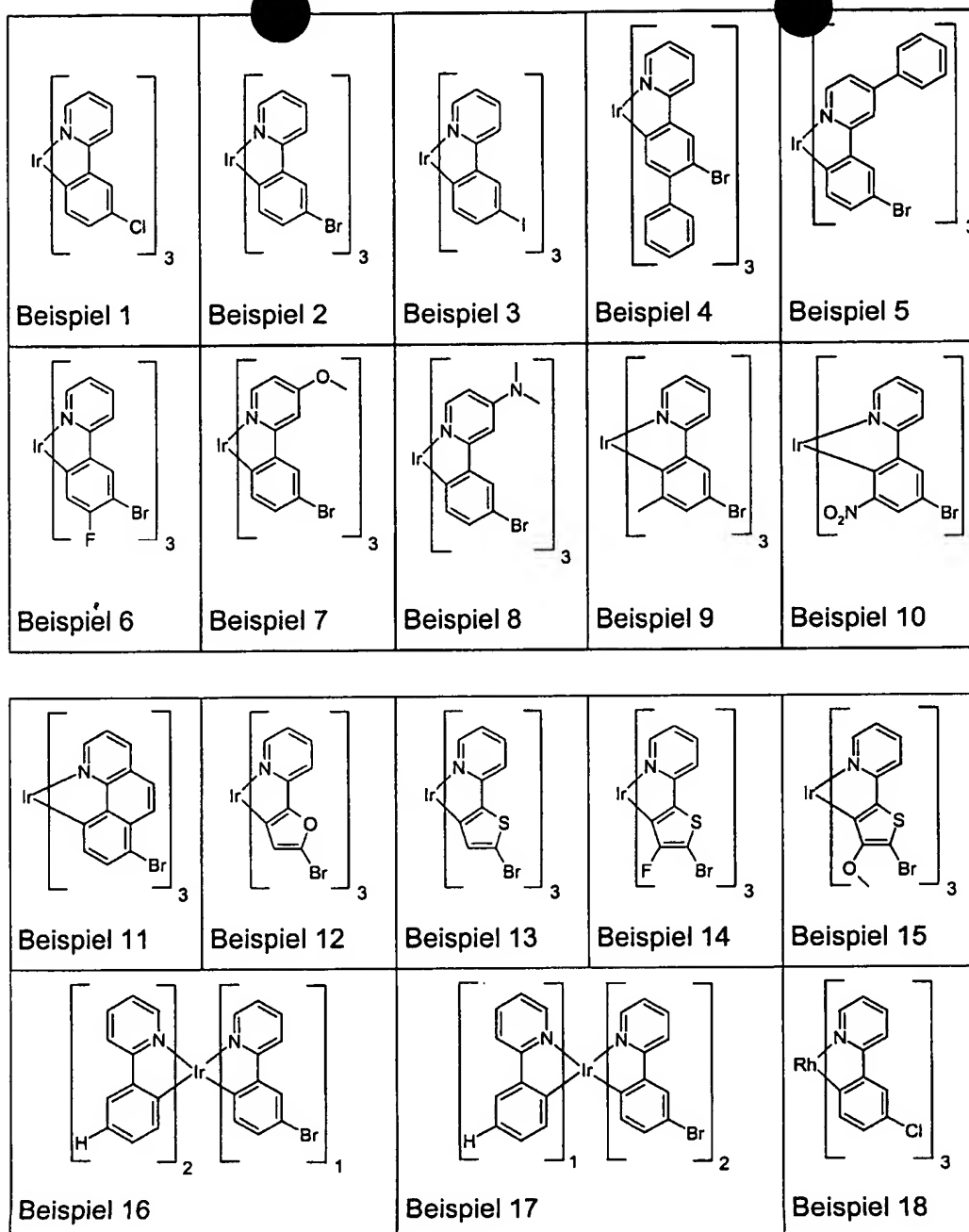
45

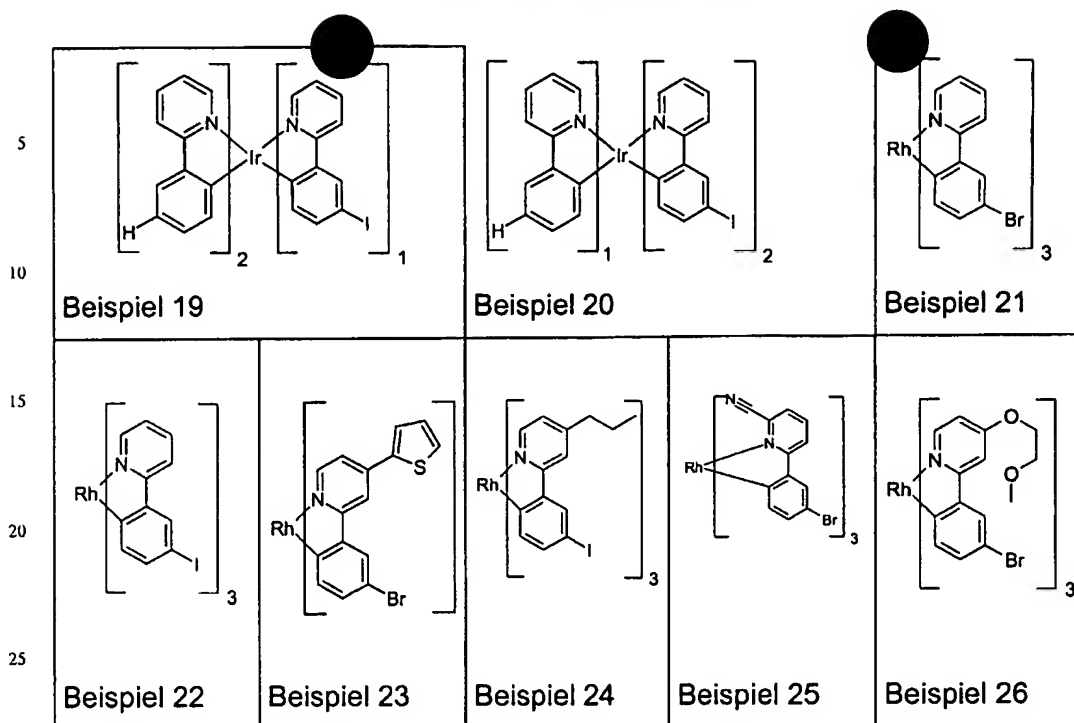
50

55

60

65





[0039] Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können nun beispielsweise als Co-Monomere für Erzeugung entsprechender konjugierter oder auch teilkonjugierter Polymere Verwendung finden. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A-707020), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden.

[0040] Die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

[0041] Die in EP-A-707020 offenbarten Poly-spirobifluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

[0042] Die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

[0043] Die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

[0044] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen natürlich auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Rh- oder Ir-Komplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylborsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

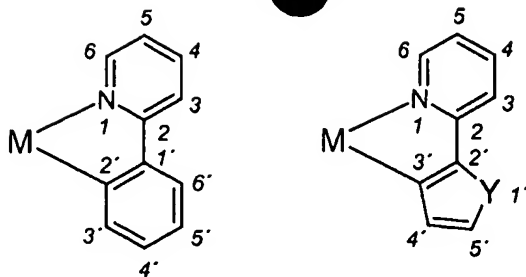
[0045] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-ortho-metallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen

[0046] Die nachfolgenden Synthesen wurden – sofern nicht anders angegeben – an Luft unter Verwendung handelsüblicher Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Brom, Iod, N-Chlor-succinimid, N-Brom-succinimid, N-Ethyl-di-iso-propylamin, Eisen(III)chlorid, Iodbenzol-diacetat] bezogen. Vor der Verwendung der N-Halogenimide und des Iodbenzol-diacetats wurde der Gehalt an aktivem Halogen jodometrisch bestimmt [analog zu: K. W. Rosenmund, W. Kuhnhen, Ber. 1923, 56, 1262]. fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) wurde wie in der nicht offengelegten Anmeldung DE 101 04 426.7 beschrieben dargestellt.

[0047] Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale wurde jeweils durch H-H-COSY-Spektren, die der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale jeweils über DEPT-135-Spektren abgesichert. Numerierungsschema für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale [nach: C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663–664]:

Schema 3



Beispiel 1

fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-chlorophenyl)-κC]-iridium(III)

[0048] 4.407 g (33.0 mmol) N-Chlor-succinimid wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 50 ml wurde die Lösung mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR – betrug 7.210–7.356 g entsprechend 95.1–97.0%.

Beispiel 2

fac-Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromophenyl)-κC]-iridium(III)

[0049] Unter Lichtausschluß wurde zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan eine Lösung von 1.816 g (10.2 mmol) N-Brom-succinimid (Gehalt an aktivem Brom: 98%) in 100 ml Dichlormethan tropfenweise während 1 h gefügt. Die Lösung wurde weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde die Lösung mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR – betrug 7.138–7.197 g entsprechend 97.2–98.1%.
¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.25–8.22 (m, 1H), 8.16–8.12 (m, 2H), 7.95–7.93 (m, 1H), 7.86–7.74 (m, 5H), 7.52–7.45 (m, 3H), 7.21–7.17 (m, 1H), 7.16–7.11 (m, 2H), 6.89–6.78 (m, 3H), 6.75–6.53 (m, 5H).

Beispiel 3

fac-[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC] bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromophenyl)-κC]-iridium(III)

[0050] Unter Lichtausschluß wurde zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan eine Lösung von 3.632 g (20.4 mmol) N-Brom-succinimid (Gehalt an aktivem Brom: 98%) in 100 ml Dichlormethan tropfenweise während 1 h gefügt. Die Lösung wurde weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde die Lösung mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR – betrug 7.858–7.907 g entsprechend 96.7–97.3%.
¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.25–8.22 (m, 2H), 8.16–8.12 (m, 1H), 7.95–7.93 (m, 2H), 7.86–7.74 (m, 4H), 7.52–7.45 (m, 3H), 7.21–7.17 (m, 2H), 7.16–7.11 (m, 1H), 6.89–6.78 (m, 3H), 6.75–6.53 (m, 4H).

Beispiel 4

fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromophenyl)-κC]-iridium(III)

[0051] 7.120 g (40.0 mmol) N-Brom-succinimid wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Nach ca. 1 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der gelben Reaktionslösung aus. Die Suspension wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 200 ml wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), zehn mal mit 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR – betrug 8.520–8.610 g entsprechend 95.5–96.5%.
¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.26 (br. dd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, H6), 7.96 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H6'), 7.85 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, H5), 7.49 (dd, 1H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, H3), 7.20 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, H4), 6.89 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H4'), 6.53 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H3').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ = 163.8 (q), 158.1 (q), 147.2 (t), 146.8 (q), 138.0 (t), 131.8 (t), 126.7 (t), 123.9 (t), 120.0 (t), 113.5 (q)

Beispiel 5

fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)(5-bromphenyl)- κC]-iridium(III)

[0052] Unter Lichtausschluß wurden zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan 12.925 g = 17.42 ml (100 mmol) N-Ethyl-di-isopropylamin, 7.991 g = 2.58 ml (50 mmol) Brom und 16.2 mg (0.1 mmol) wasserfreies Eisen(III)chlorid gefügt. Nach ca. 6 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der rotbraunen Reaktionslösung aus. Die Suspension wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 200 ml wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), zehn mal mit 100 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von > 99.5% nach ^1H -NMR – betrug 8.340–8.481 g entsprechend 93.6–95.1%. ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-spektroskopische Daten siehe Beispiel 4.

Beispiel 6

fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)(5-iodphenyl)- κC]-iridium(III)

[0053] Unter Lichtausschluß wurden zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan 10.152 g (40 mmol) Iod und 6.442 g (20 mmol) Iodbenzol-diacetat gefügt. Nach ca. 24 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der rotbraunen Reaktionslösung aus. Die Suspension wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde diese mit 500 ml Ethanol versetzt, anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 100 ml Ethanol dreimal mit 100 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von > 99.7% nach ^1H -NMR – betrug 9.819–9.995 g entsprechend 95.1–96.8%. ^1H -NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 8.22 (br. d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, H6), 8.06 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.0 Hz, H6'), 7.83 (br. m, 1H, H5), 7.45 (br. d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.4 Hz, H3), 7.40 (br. m, 1H, H4), 7.02 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.0 Hz, H4'), 6.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, H3').

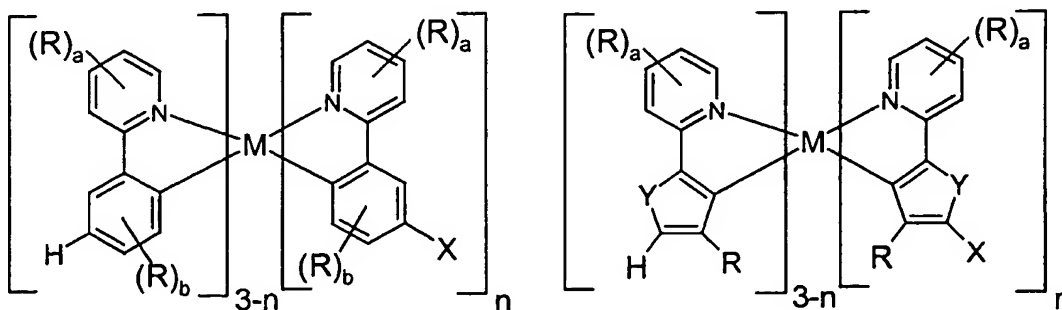
Beispiel 7

fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)(5-iodphenyl)- κC]-iridium(III)

[0054] Unter Lichtausschluß wurden zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan 13.500 g (60 mmol) N-Iodsuccinimid und 16 mg (0.1 mmol) Eisen(III)chlorid gefügt. Nach ca. 48 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der gelben Reaktionslösung aus. Die Suspension wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde diese mit 500 ml Ethanol versetzt, anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 100 ml Ethanol dreimal mit 100 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von > 99.5% nach ^1H -NMR – betrug 9.427–9.657 g entsprechend 91.3–93.5%. ^1H -NMR-NMR-spektroskopische Daten siehe Beispiel 4.

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (I) und (II),



Verbindungen (I)

Verbindungen (II)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:
M ist gleich Rh, Ir

X ist gleich oder verschieden von F, Cl, Br, I

Y ist gleich oder verschieden von O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

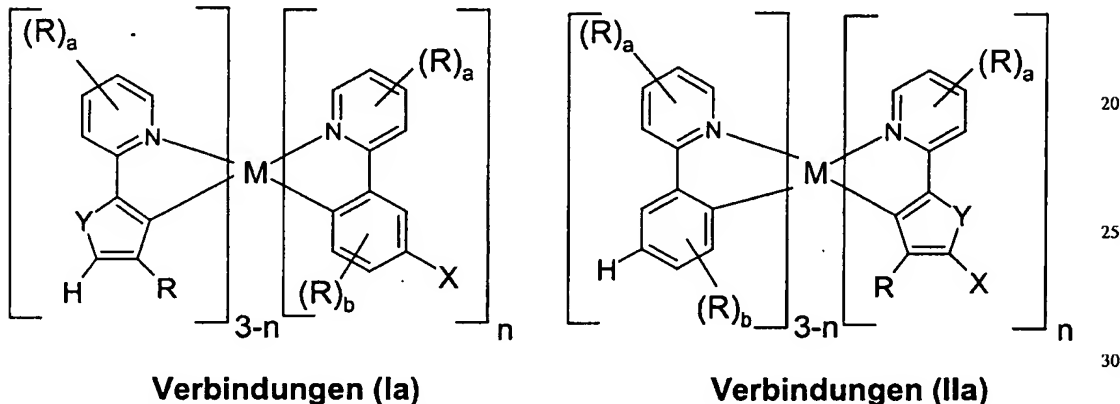
R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,

b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1,

n ist 1, 2 oder 3.

2. Verbindung gemäß Formel (Ia) und (IIa)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M ist gleich Rh, Ir

X ist gleich oder verschieden F, Cl, Br, I

Y ist gleich oder verschieden O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

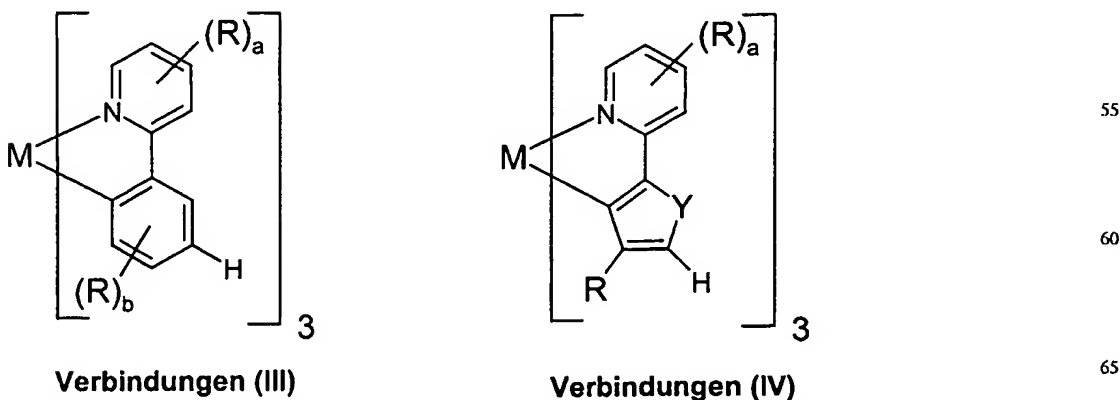
R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,

b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1,

n ist 1, 2 oder 3.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 1, durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),



worin M und die Reste und Indizes Y, R, a und b die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit Halogenie-

rungsagentien.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagenz ein Halogen X_2 oder ein Interhalogen $X-X$ und eine Base im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 oder ein organischer Bromkomplex, wie Pyridinium-perbromid, und jeweils gegebenenfalls eine Lewis-Säure im Verhältnis (Halogen zu Lewisäure) von 1 : 0.1 bis 1 : 0.0001 verwendet wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogen oder Interhalogen Chlor, Brom oder Iod bzw. Chlorfluorid, Bromfluorid, Iodfluorid, Bromchlorid, Iodchlorid oder Iodbromid verwendet wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4 und/oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Base organischen Amine, wie Triethylamin, Tri-n-butylamin, Diisopropyl-ethylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin und Pyridin, oder Salze von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbenzoat, oder anorganische Basen wie Natrium- oder Kalium-phosphat oder -hydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat verwendet werden.

7. Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lewis-Säure wie Bortrifluorid, Bortrifluoridetherat, Bortrichlorid, Bortribromid, Bortrijodid, Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid, Aluminiumtriiodid, Eisen(III)chlorid, Eisen(III)bromid, Zink(II)chlorid, Zink(II)bromid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(IV)bromid, Phosphorpentachlorid, Arsenpentachlorid und Antimonpentachlorid, verwendet wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagenz eine organische N-X-Verbindung verwendet wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organische N-X-Verbindung 1'-(Chlormethyl)-4-fluor-1,4-diazonia-bicyclo-[2.2]-octan-bis-(tetrafluoroborat), N-Halogen-carbonsäureamide, wie N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-acetamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-propionamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-benzoesäureamid, oder N-Halogen-carbonsäureimide, wie N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-succinimid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-phthalimid, oder N-Dihalogensulfonsäureamid, wie Benzolsulfo-N-dibromamid, oder N-Halogen-sulfonsäureamid-salze, wie Chloramin B oder T, verwendet wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagenz organische O-X-Verbindungen und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 verwendet werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als organische O-X-Verbindungen Iod-aryl-dicarboxylate, wie Iodbenzol-diacetat oder Bistrifluoracetox-y-iodbenzol verwendet werden.

12. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 4, 8 oder 10 – bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen – zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 1 : 1 verwendet wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 4, 8 oder 10 – bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen – zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 2 : 1 verwendet wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 4, 8 oder 10 – bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen – zu den Verbindungen (III) oder (IV) im Bereich von 3 : 1 bis 1000 : 1 verwendet wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionsmedium protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel verwendet werden.

16. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von -78°C bis 150°C durchgeführt wird.

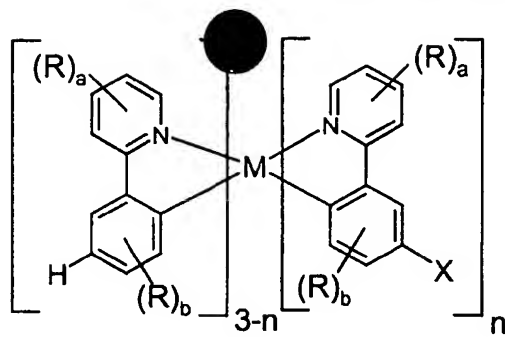
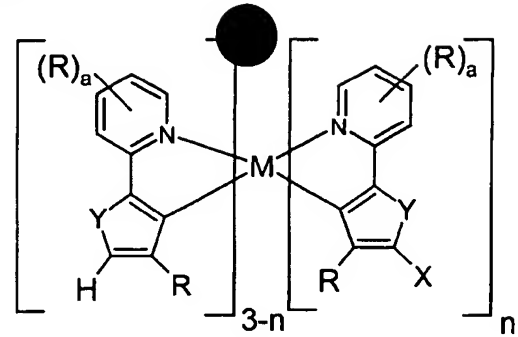
17. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte – Verbindungen (III) bzw. Verbindungen (IV) – im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l liegen.

18. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

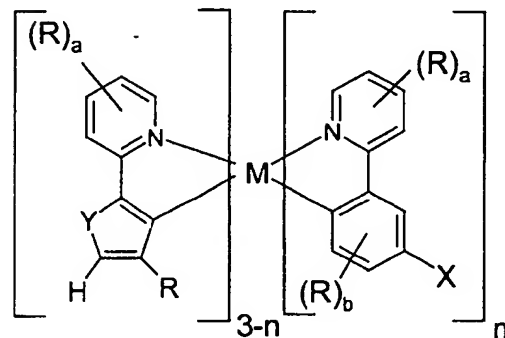
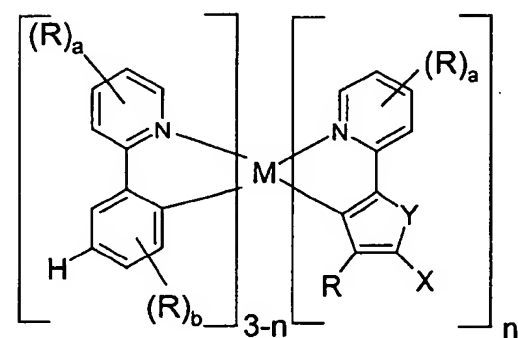
19. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion innerhalb von 1 Stunde bis 40 Stunden durchgeführt wird.

20. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (mittels $^1\text{H-NMR}$ bzw. HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

21. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) und/oder (II)

**Verbindungen (I)****Verbindungen (II)**

und/oder der Formel (Ia) und/oder (IIa)

**Verbindungen (Ia)****Verbindungen (IIa)**

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M ist gleich Rh, Ir

Y ist gleich oder verschieden O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,

b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1,

n ist 1, 2 oder 3 und

X eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt.

22. Polymere gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Polyspirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole und Polythiophene ausgewählt ist.

23. Polymere gemäß Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Homo- oder Copolymer ist.

24. Polymere gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösungsmitteln löslich ist.

25. Elektrisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 21 bis 24.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.